

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月10日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-263974  
[ST. 10/C]: [JP2002-263974]

REC'D 17 OCT 2003

WIP

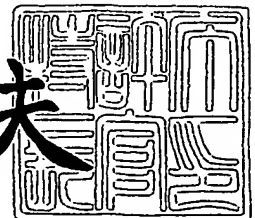
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社日鉱マテリアルズ

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TU140910A2  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B22F 3/10

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉦  
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 矢作 政隆

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉦  
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 井森 徹

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉦  
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 中村 篤志

## 【特許出願人】

【識別番号】 591007860

【氏名又は名称】 株式会社日鉦マテリアルズ

## 【代理人】

【識別番号】 100093296

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 小越 勇

【電話番号】 0357771662

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064194

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9907962

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉄系焼結体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鉄系焼結体の表面に 0.01～5 at % のインジウムを含有する層を備えていることを特徴とする防錆機能を有する鉄系焼結体。

【請求項 2】 焼結体全体に 0.01～5 at % のインジウムを含有することを特徴とする防錆機能を有する鉄系焼結体。

【請求項 3】 インジウム蒸気又はインジウムを含有するガス雰囲気中で焼結することを特徴とする鉄を主成分とする鉄系焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、焼結部品、刷子等に製造に用いる粉末冶金用混合粉に関し、特に固体潤滑剤等として使用する防錆性に優れた鉄系焼結部品等の製造に適した鉄系焼結体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、焼結機械部品、焼結含油軸受、金属黒鉛刷子等の用途に使用されている鉄粉は錆び易く、一般にはベンゾトリアゾールなどの有機防錆剤を混ぜて使用されている。

しかし、これらの有機防錆剤は一時的な防錆効果を有しているが、500℃以上では分解又は揮発するため、通常使用される700℃以上の焼結温度では無くなってしまう。したがって、焼結後は防錆していない場合と同様の状態となり、非常に錆び易くなるという問題がある。

一方、焼結後の防錆性を得るために、微量の亜鉛、ビスマス、鉛等の金属粉末を、鉄を主成分とする焼結用粉末に混合して複合粉末焼結体とする提案がなされている。

しかし、これらは新たな工程を増やすこととなり、製造工程が複雑になり、またそれだけ品質にばらつきを生ずるという問題がある。またビスマスや鉛の金属

粉末を混合しても、小さな粒子が分散しているだけで均一に分布しているとは言い難かった。

### 【0003】

従来の粉末冶金用添加剤として、有機酸コバルト金属石けんを成分とする添加剤があり、これを0.1～2.0重量%添加して混合し、この混合粉末を金型成形焼結して焼結体を製造する技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

また、原子百分率で希土類元素R（Yを含む希土類元素のうち1種または2種以上の組み合わせ）が10～25%、ボロンBが1～12%含み残部が鉄Feを主成分とし、Feの一部を必要に応じてCo, Ni, Al, Nb, Ti, W, Mo, V, Ga, Zn, Siから選択される少なくとも1種以上の元素で0～15%の範囲で置換した希土類—鉄—ボロン系永久磁石合金粗粉にステアリン酸金属塩を添加混合した後乾式で微粉碎する技術が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルから選択した少なくとも1種に、ステアリン酸塩のうち少なくとも1種を、配合比1/20～5/1にて配合してなる永久磁石用合金粉末の成型改良剤が開示されている（例えば、特許文献3参照）。

### 【0004】

#### 【特許文献1】

特開平10-46201号公報

#### 【特許文献2】

特開平6-290919号公報

#### 【特許文献3】

特開昭61-34101号公報

### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の工程を殆ど変更せずに、簡単に防錆効果を高めることができ

る鉄系焼結体及びその製造方法を得ることを課題とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解決するために種々検討した結果、インジウムを焼結体の少なくとも表面に存在させることにより焼結後の部品においても防錆効果を著しく高めることができるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づいて、

1. 鉄系焼結体の表面に0.01～5at%のインジウムを含有する層を備えていることを特徴とする防錆機能を有する鉄系焼結体
2. 焼結体全体に0.01～5at%のインジウムを含有することを特徴とする防錆機能を有する鉄系焼結体
3. インジウム蒸気又はインジウムを含有するガス雰囲気中で焼結することを特徴とする鉄を主成分とする鉄系焼結体の製造方法を提供する。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の鉄系焼結体の防錆効果を高めるに当たって、粉末を成形する際に潤滑剤として微量添加するステアリン酸亜鉛に着目した。

しかし、このステアリン酸亜鉛は焼結中に散逸し、腐蝕性が高いために焼結炉を傷めるという問題があり、また防錆効果は無添加の場合と殆ど変わらないことが分かった。

上記の通り、このステアリン酸亜鉛は、単に成形する際の潤滑剤として専ら使用されるものであるが、防錆効果を高め得る材料としては不十分である。

#### 【0008】

ここで、焼結後においても防錆効果を高めることができるためには、インジウム蒸気又は亜酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}$ ) 等のインジウムを含有するガス雰囲気中で鉄系材料粉末を焼結することにより、少なくとも鉄系焼結体の表面に0.01～5at%のインジウムを含有する層を形成すること、さらには焼結体全体に0.01～5at%のインジウムを含有させることによって防錆機能を著しく高

めることができることが分かった。

この防錆効果は、0.01 at %以上の微量でも効果がある。5 at %を超えるインジウムでも防錆効果はあるが、効果が飽和し、それ以上の添加は無駄となるので0.01～5 at %のインジウムを含有させることが望ましい。

インジウムを含有するガスとしては、焼結の熱で分解する亜酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}$ ) 等の化合物を使用することができる。

#### 【0009】

このような条件の0.01～5 at %のインジウムを含有させた焼結体であれば、成形用潤滑剤としての機能を高めるために、ステアリン酸亜鉛等の金属セッケンを粉末冶金用粉末に添加して焼結することもできる。

特に望ましいのは、低温揮発性金属の金属セッケンであり、この低温揮発性金属として、インジウムセッケン、ビスマスセッケン、ニッケルセッケン、コバルトセッケン、銅セッケン、マンガンセッケン、アルミニウムセッケンを挙げることができる。

これらは、成形用潤滑剤としての機能だけでなく、防錆効果をさらに向上させることができる。当然のことではあるが、インジウムセッケンが非常に優れた防錆効果と潤滑効果を得ることができる。

また、セッケン類としては、ステアリン酸金属セッケン、プロピオン酸金属セッケン、ナフテン酸金属セッケン等の金属セッケンが使用できる。

これによって、従来の焼結体製造の工程を大幅に変更することなく、焼結体の防錆効果を飛躍的に高めることが可能となった。

#### 【0010】

これらの金属セッケンは、鉄を主成分とする粉末冶金用金属粉末100重量部に対して、通常0.1～2.0重量部を添加するのが望ましい。

しかし、焼結体の種類に応じてこの添加量を変えることができ、必ずしも上記添加量に制限されなくても良い。すなわち、目的とする焼結体の特性を維持できる範囲において、任意に設定できる。

防錆効果を高めるための条件は、鉄系焼結体の表面に0.01～5 at %のインジウムを含有する層を備えていることである。

## 【0011】

## 【実施例及び比較例】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで1例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

## 【0012】

## (実施例1)

鉄粉（ヘガネス還元鉄粉）に対して、黒鉛粉を1.0wt%混合した。この混合粉（充填量1.5～2.5g）を成形圧6t/cm<sup>2</sup>で、約10.06mmφ×2.70～4.55mmHの試験片に成形した。

この試験片に成形した成形体を、バッチ式雰囲気炉にて焼結温度1150°C、焼結時間60min、インジウム蒸気を導入すると共に、水素ガス雰囲気下で焼結した。焼結後の焼結体の最外表層部にはインジウムが0.05at%含有されていた。

この焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度40°C、湿度95%雰囲気中で36時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を表1に示す。

## 【0013】



【表 1】

	表層部の In の含有量	耐 酸 化 性		
		96 時間後	168 時間後	336 時間後
実施例 1	0.05 at%	◎変色無し	○わずかに 変色	○わずかに 変色
実施例 2	0.1 at%	◎変色無し	○わずかに 変色	○わずかに 変色
実施例 3	0.5 at%	◎変色無し	○わずかに 変色	○わずかに 変色
実施例 4	1 at%	◎変色無し	○わずかに 変色	○わずかに 変色
実施例 5	3 at%	◎変色無し	○わずかに 変色	○わずかに 変色
実施例 6	5 at%	◎変色無し	○わずかに 変色	○わずかに 変色
実施例 7	0.05 at%	×激しく 変色	×激しく 変色	×激しく 変色
比較例 1	0 at%	×激しく 変色	×激しく 変色	×激しく 変色
比較例 2	0 at%	×激しく 変色	×激しく 変色	×激しく 変色
比較例 3	0.005 at%	△やや 変色	×激しく 変色	×激しく 変色

【0014】

(実施例 2～6)

同様の条件で、表層部に含有するインジウム含有量を 0.1 at%、0.5 a

t %、1 a t %、3 a t %、5 a t %に変化させた場合の焼結体を作製し、これらの焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度40°C、湿度95%雰囲気中で336時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を、同様に表1に示す。

#### 【0015】

##### (比較例1)

ステアリン酸亜鉛SZ-2000（堺化学工業製）を使用して、鉄粉に対して、前記ステアリン酸亜鉛（下記表8において「Zn」と略記）を0.8wt%、黒鉛粉を1.0wt%混合した。この混合粉（充填量1.5～2.5g）を成形圧6t/cm<sup>2</sup>で、約10.04mmφ×2.73～4.58mmHの試験片に成形した。

この試験片に成形した成形体を、バッチ式雰囲気炉にて焼結温度1150°C、焼結時間60min、水素ガス雰囲気下で焼結した。

この焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度40°C、湿度95%雰囲気中で336時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を表1に示す。

#### 【0016】

##### (比較例2)

鉄粉（ヘガネス還元鉄粉）に対して、黒鉛粉を1.0wt%混合した。この混合粉（充填量1.5～2.5g）を成形圧6t/cm<sup>2</sup>で、約10.06mmφ×2.70～4.55mmHの試験片に成形した。

この試験片に成形した成形体を、バッチ式雰囲気炉にて焼結温度1150°C、焼結時間60min、インジウム蒸気を導入せずに、水素ガス雰囲気下で焼結した。焼結体表面には、インジウム層は存在しない。

この焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度40°C、湿度95%雰囲気中で336時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を表1に示す。

#### 【0017】

##### (比較例3)

同様に、鉄粉（ヘガネス還元鉄粉）に対して、黒鉛粉を 1.0 wt % 混合した。この混合粉（充填量 1.5 ~ 2.5 g）を成形圧  $6 \text{ t/cm}^2$  で、約  $10.06 \text{ mm} \phi \times 2.70 \sim 4.55 \text{ mmH}$  の試験片に成形した。

この試験片に成形した成形体を、バッチ式雰囲気炉にて焼結温度  $1150^\circ \text{C}$ 、焼結時間 60 min、インジウム蒸気を少量導入すると共に、水素ガス雰囲気下で焼結した。焼結後の焼結体の最外表層部にはインジウムが 0.005 at % 含有されていた。

この焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度  $40^\circ \text{C}$ 、湿度 95 % 雰囲気で 336 時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を表 1 に示す。

#### 【0018】

（実施例 7）

合成したステアリン酸インジウム（In 含有量 12.0 重量%）を細かく粉砕し、篩いを通して 250 メッシュ以下の微粉を得た。

鉄粉（ヘガネス還元鉄粉）に対して、前記ステアリン酸インジウム（下記表 1 において「In」と略記）を 0.8 wt %、黒鉛粉を 1.0 wt % 混合した。この混合粉（充填量 1.5 ~ 2.5 g）を成形圧  $6 \text{ t/cm}^2$  で、約  $10.06 \text{ mm} \phi \times 2.70 \sim 4.55 \text{ mmH}$  の試験片に成形した。

この試験片に成形した成形体を、バッチ式雰囲気炉にて焼結温度  $1150^\circ \text{C}$ 、焼結時間 60 min、インジウム蒸気を導入すると共に、水素ガス雰囲気下で焼結した。焼結後の焼結体の最外表層部にはインジウムが 0.05 at % 含有されていた。

この焼結体を恒温恒湿槽内にセットし、温度  $40^\circ \text{C}$ 、湿度 95 % 雰囲気で 336 時間暴露試験を行い、耐湿酸化試験を実施した。耐湿酸化性試験結果を表 1 に示す。

本実施例の焼結体の成形性は、ステアリン酸インジウムを使用しているために極めて良好であった。

#### 【0019】

同様に、鉄粉（ヘガネス還元鉄粉）に対して、ステアリン酸ビスマス（Bi 含

有量 12.0 重量%)、ステアリン酸ニッケル (Ni 含有量 12.0 重量%)、ステアリン酸コバルト (Co 含有量 12.0 重量%)、ステアリン酸銅 (Cu 含有量 12.0 重量%)、ステアリン酸マンガン (Mn 含有量 12.0 重量%) 等のセッケン又はこれらを複合添加した場合にも、実施例 7 と同様な結果を得ることができた。

#### 【0020】

次に、表 1 から明らかなように、鉄粉に潤滑剤を添加していない比較例～3 は、焼結後の耐湿、耐酸化性試験では、96 時間 (4 日) 後に変色 (腐食) を生じており、さらに時間が経過するにしたがって、次第に変色の程度が増加し。336 時間後では激しく変色した。

一方、これらに対し、本発明の実施例 1～実施例 7 では、いずれも 336 時間経過後、上記耐湿、耐酸化性試験で、わずかに変色する程度で、耐湿、耐酸化性があることが分かる。

以上から、鉄を主成分とする粉末冶金用金属粉末に、本発明のインジウムを表層部に所定量含有する焼結体は、耐湿、耐酸化性が良好であることが確認できた。さらに、特に金属セッケンを添加した粉末冶金用混合粉を使用した場合成形性が良好となり、さらに耐食性も向上するという結果が得られた。

#### 【0021】

##### 【発明の効果】

以上に示す通り、従来の焼結体製造の工程を大きく変更することなく、簡単にかつ飛躍的に防錆効果を高めることができる鉄系焼結体及びその製造方法を提供するものであり、焼結機械部品、焼結含油軸受、金属黒鉛刷子などの焼結体の防錆効果を飛躍的に高めることが可能となった。

【書類名】 要約書

【要約書】

【課題】 従来の工程を殆ど変更せずに、簡単に防錆効果を高めることができる鉄系焼結体及びその製造方法を得ることを課題とする。

【解決手段】 鉄系焼結体の表面に0.01～5at%のインジウムを含有する層を備えている防錆機能を有する鉄系焼結体、又は焼結体全体に0.01～5at%のインジウムを含有する防錆機能を有する鉄系焼結体に関するものであり、インジウム蒸気又はインジウムを含有するガス雰囲気中で焼結することによって鉄を主成分とする鉄系焼結体を製造する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-263974
受付番号	50201352839
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 9月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 9月10日

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-263974

【補正をする者】

【識別番号】 591007860

【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ

【代理人】

【識別番号】 100093296

【弁理士】

【氏名又は名称】 小越 勇

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

## 【補正の内容】

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱  
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 矢作 政隆

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱  
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 伊森 徹

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱  
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 中村 篤志

【その他】 発明者名 井森 徹 の記載に変換ミスがありましたの  
で、発明者名 伊森 徹に補正致します。

【ブルーフの要否】 要



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-263974
受付番号	50300051148
書類名	手続補正書
担当官	田丸 三喜男 9079
作成日	平成15年 1月20日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成15年 1月15日
【補正をする者】	
【識別番号】	591007860
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
【氏名又は名称】	株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】	申請人
【識別番号】	100093296
【住所又は居所】	東京都港区愛宕1丁目2番2号 虎ノ門9森ビル 3階
【氏名又は名称】	小越 勇

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 3 9 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 0 0 7 8 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ